

## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

|   |   |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>23 May 2000 (23.05.00)            | Assistant Commissioner for Patents<br>United States Patent and Trademark<br>Office<br>Box PCT<br>Washington, D.C.20231<br>ETATS-UNIS D'AMERIQUE |
| International application No.<br>PCT/DE99/02347                       | Applicant's or agent's file reference<br>MA P 2 - PCT   |
| International filing date (day/month/year)<br>30 July 1999 (30.07.99) | Priority date (day/month/year)<br>04 August 1998 (04.08.98)   |
| Applicant<br>BRABAND, Jürgen et al                                    |   |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

03 March 2000 (03.03.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Dorothée Mühlhausen

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :<br><br><b>C07C 6/06, B01D 5/00</b>  |  | A3   | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/07967</b>  |
| (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE99/02347</b>  |  | (43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: <b>17. Februar 2000 (17.02.00)</b> | (81) Bestimmungsstaaten: JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: <b>30. Juli 1999 (30.07.99)</b>  |  |  |  |
| (30) Prioritätsdaten:<br><b>198 35 203.4 4. August 1998 (04.08.98) DE</b>   |  |  | Veröffentlicht<br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>  |
| (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>MILITITZ AROMATICS GMBH [DE/DE]; Postfach 5, D-06759 Wolfen (DE).</b>  |  |  | (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: <b>18. Mai 2000 (18.05.00)</b>                                 |
| (72) Erfinder; und  |  |  |  |
| (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BRABAND, Jürgen [DE/DE]; Hardenbergstrasse 44, D-04275 Leipzig (DE). MÜLLER, Peter [DE/DE]; Nonnenstrasse 5a, D-04175 Leipzig (DE). BERNHARDT, Rüdiger [DE/DE]; Schmerzer Weg 4, D-06774 Plodda (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Nordstrasse 31, D-06800 Jeßnitz (DE).</b> |  |  |  |
| (74) Anwalt: <b>KRAUSE, Eberhard; Damaschkestrasse 6, D-06766 Wolfen (DE).</b>  |  |  |  |

(54) Title: **CONTINUOUS METHOD AND HEAT PUMP DEVICE FOR ENRICHING LIQUID LOW-CONCENTRATED REACTION MIXTURES**

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHES VERFAHREN UND WÄRMEPUMPENVORRICHTUNG ZUR ANREICHERUNG FLÜSSIGER NIEDRIG KONZENTRIERTER REAKTIONSGEMISCHE**

**(57) Abstract**

The invention relates to a continuous method and a heat pump device for enriching low-concentrated reaction mixtures resulting from the production of cycloalkadienes by means of catalytic metathesis of cyclic aliphatic alkenes and cyclooligomers in organic reaction media. Using the heat pump principle, liquid reaction mixtures with a content of = 0.1 % by weight are enriched in the organic reaction medium by 30 to 50 %. To this end, the organic reaction medium is evaporated in the evaporator at a temperature T1, the vapor is suctioned and compressed in a compressor whose pressure difference ranges from 0.25 to 1 bar at a temperature T2. The compressed vapor of the reaction medium transfers the heat energy obtained from electrical energy in the heat exchanger of the evaporator to the organic reaction medium of temperature T1, wherein the difference in temperature T2-T1 does not exceed 12 K. According to the inventive method, energy consumption for evaporation of the organic reaction medium is reduced by approximately 85 % and costs are lowered by approximately 30 %.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren und eine Wärmepumpenvorrichtung zur Anreicherung von bei der Herstellung von Cycloalkadienen mittels katalytischer Metathese aus cyclischen aliphatischen Alkenen und Cyclooligomeren in organischen Reaktionsmedien anfallenden niedrig konzentrierten Reaktionsgemischen. Unter Ausnutzung des Wärmepumpenprinzipes werden flüssige Reaktionsgemische mit einem Gehalt von ~ 0,1 Gew.-% im organischen Reaktionsmedium auf 30-50 % angereichert. Dabei wird das organische Reaktionsmedium mit der Temperatur T1 im Verdampfer verdampft, der Dampf abgesaugt, in einem Kompressor, dessen Druckdifferenz zwischen 0,25 und 1 bar liegt, auf die Temperatur T2 verdichtet. Der verdichtete Dampf des organischen Reaktionsmediums überträgt seine aus elektrischer Energie gewonnene Wärmeenergie im Wärmeaustauscher des Verdampfers auf das organische Reaktionsmedium der Temperatur T1, wobei die Temperaturdifferenz T2-T1 12 K nicht übersteigt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Energieverbrauch für die Verdampfung des organischen Reaktionsmediums um ca. 80 % und die Kosten um ca. 30 % gesenkt.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :<br><br>C07C 6/00   |  | A2   | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/07967</b>          |
|  |  |  | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02347  |  | (81) Bestimmungsstaaten: JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |  |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1999 (30.07.99)  |  |  |  |
| (30) Prioritätsdaten:<br>198 35 203.4 4. August 1998 (04.08.98) DE   |  | Veröffentlicht<br><i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>            |  |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MILITITZ<br>AROMATICS GMBH [DE/DE]; Postfach 5, D-06759<br>Wolfen (DE).   |  |  |  |
| (72) Erfinder; und   |  |  |  |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRABAND, Jürgen<br>[DE/DE]; Hardenbergstrasse 44, D-04275 Leipzig (DE).<br>MÜLLER, Peter [DE/DE]; Nonnenstrasse 5a, D-04175<br>Leipzig (DE). BERNHARDT, Rüdiger [DE/DE]; Schmerzer<br>Weg 4, D-06774 Plodda (DE). OTTO, Andreas [DE/DE];<br>Nordstrasse 31, D-06800 Jeßnitz (DE). |  |  |  |
| (74) Anwalt: KRAUSE, Eberhard; Damaschkestrasse 6, D-06766<br>Wolfen (DE).   |  |  |  |

(54) Title: CONTINUOUS METHOD AND HEAT PUMP DEVICE FOR ENRICHING LIQUID LOW-CONCENTRATED REACTION MIXTURES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN UND WÄRMEPUMPENVORRICHTUNG ZUR ANREICHERUNG FLÜSSIGER NIEDRIG KONZENTRIERTER REAKTIONSGEMISCHE

## (57) Abstract

The invention relates to a continuous method and a heat pump device for enriching low-concentrated reaction mixtures resulting from the production of cycloalkadienes by means of catalytic metathesis of cyclic aliphatic alkenes and cyclooligomers in organic reaction media. Using the heat pump principle, liquid reaction mixtures with a content of - 0.1 % by weight are enriched in the organic reaction medium by 30 to 50 %. To this end, the organic reaction medium is evaporated in the evaporator at a temperature T1, the vapor is suctioned and compressed in a compressor whose pressure difference ranges from 0.25 to 1 bar at a temperature T2. The compressed vapor of the reaction medium transfers the heat energy obtained from electrical energy in the heat exchanger of the evaporator to the organic reaction medium of temperature T1, wherein the difference in temperature T2-T1 does not exceed 12 K. According to the inventive method, energy consumption for evaporation of the organic reaction medium is reduced by approximately 85 % and costs are lowered by approximately 30 %.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren und eine Wärmepumpenvorrichtung zur Anreicherung von bei der Herstellung von Cycloalkadienen mittels katalytischer Metathese aus cyclischen aliphatischen Alkenen und Cyclooligomeren in organischen Reaktionsmedien anfallenden niedrig konzentrierten Reaktionsgemischen. Unter Ausnutzung des Wärmepumpenprinzipes werden flüssige Reaktionsgemische mit einem Gehalt von - 0,1 Gew.-% im organischen Reaktionsmedium auf 30-50 % angereichert. Dabei wird das organische Reaktionsmedium mit der Temperatur T1 im Verdampfer verdampft, der Dampf abgesaugt, in einem Kompressor, dessen Druckdifferenz zwischen 0,25 und 1 bar liegt, auf die Temperatur T2 verdichtet. Der verdichtete Dampf des organischen Reaktionsmediums überträgt seine aus elektrischer Energie gewonnene Wärmeenergie im Wärmeaustauscher des Verdampfers auf das organische Reaktionsmedium der Temperatur T1, wobei die Temperaturdifferenz T2-T1 12 K nicht übersteigt. Mit dem erfundsgemäßen Verfahren wird der Energieverbrauch für die Verdampfung des organischen Reaktionsmediums um ca. 80 % und die Kosten um ca. 30 % gesenkt.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

|    |                              |    |                                      |    |  |    |                                   |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                              | LS | Lesotho  | SI | Slowenien                         |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                             | LT | Litauen  | SK | Slowakei                          |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                           | LU | Luxemburg  | SN | Senegal                           |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                                | LV | Lettland   | SZ | Swasiland                         |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich               | MC | Monaco   | TD | Tschad                            |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                             | MD | Republik Moldau                                    | TG | Togo                              |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                                | MG | Madagaskar   | TJ | Tadschikistan                     |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                               | MK | Die ehemalige jugoslawische<br>Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                      |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                         | ML | Mali   | TR | Türkei                            |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                               | MN | Mongolei   | TT | Trinidad und Tobago               |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                               | MR | Mauretanien  | UA | Ukraine                           |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                               | MW | Malawi   | UG | Uganda                            |
| BY | Belarus                      | IS | Island                               | MX | Mexiko   | US | Vereinigte Staaten von<br>Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                              | NE | Niger  | UZ | Usbekistan                        |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                                | NL | Niederlande  | VN | Vietnam                           |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                                | NO | Norwegen   | YU | Jugoslawien                       |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                          | NZ | Neuseeland   | ZW | Zimbabwe                          |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik<br>Korea | PL | Polen  |    |                                   |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                       | PT | Portugal   |    |                                   |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                           | RO | Rumänien   |    |                                   |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                            | RU | Russische Föderation                               |    |                                   |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                        | SD | Sudan  |    |                                   |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                            | SE | Schweden   |    |                                   |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                              | SG | Singapur   |    |                                   |
| EE | Estland                      |    |                                      |    |  |    |                                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 99/02347

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C6/06 B01D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 343 437 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 29 November 1989 (1989-11-29)<br>cited in the application<br>----- | 1                     |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2000

Date of mailing of the International search report

17/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/02347

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |           | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| EP 0343437                             | A 29-11-1989     | DE                      | 3816453 A | 23-11-1989       |
|  |                  | CA                      | 1325642 A | 28-12-1993       |
|  |                  | JP                      | 1319430 A | 25-12-1989       |
|  |                  | JP                      | 1878202 C | 07-10-1994       |
|  |                  | JP                      | 6002683 B | 12-01-1994       |
|  |                  | NO                      | 174745 B  | 21-03-1994       |

Translation  
5000

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|   |   |   |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference<br>MA P 2 - PCT                                     | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |   |
| International application No.<br>PCT/DE99/02347   | International filing date (day/month/year)<br>30 July 1999 (30.07.99)   | Priority date (day/month/year)<br>04 August 1998 (04.08.98) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C07C 6/06 |   |   |
| Applicant   | MILITZ AROMATICS GMBH   |   |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

|  |  |
|--|--|
| Date of submission of the demand<br>03 March 2000 (03.03.00) | Date of completion of this report<br>06 November 2000 (06.11.2000) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP                      | Authorized officer   |
| Facsimile No.  | Telephone No.  |

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/02347

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)

the international application as originally filed.

the description, pages 4-6, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 3, filed with the letter of 05 July 2000 (05.07.2000),  
pages 1,2, filed with the letter of 07 August 2000 (07.08.2000).

the claims, Nos. 1-5, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig 1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_  
 the claims, Nos. \_\_\_\_\_  
 the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/02347

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

|                               |        |     |     |
|-------------------------------|--------|-----|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 1-5 | YES |
|                               | Claims |     | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 1-5 | YES |
|                               | Claims |     | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-5 | YES |
|                               | Claims |     | NO  |

## 2. Citations and explanations

1. The prior art does not describe any method that discloses steps a) to i) according to present Claim 1.

Therefore the subject matter of Claims 1 to 4 is regarded as novel over the cited prior art (EP-A-3 43 437, cited).

None of the available prior art documents describes a device according to Claim 5.

Therefore the subject of Claim 5 is likewise regarded as novel over the cited prior art.

2. The prior art does not suggest the characterizing measures according to Claim 1. Additionally, low energy consumption is regarded as an advantage of the claimed method. Such an advantage arising from the parameters of the method appears to be surprising. Therefore the subject matter of Claims 1 to 4 involves an inventive step.

Since the prior art does not suggest a device according to Claim 5, the subject of Claim 5 involves an inventive step.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/DE 99/02347

3. Industrial applicability is established without a doubt.

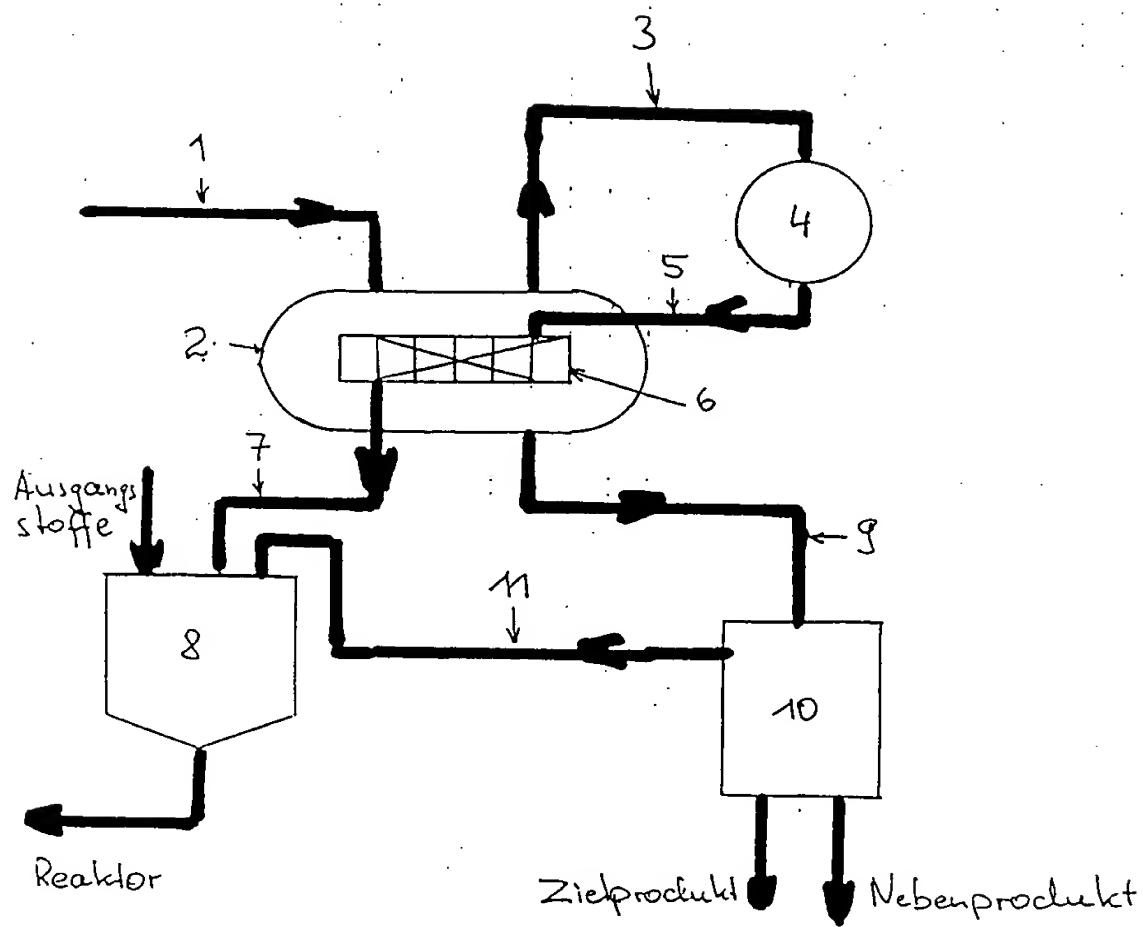
Enclosure: Flow sheet to claim 5

## Legend:

- 1 feeding pipe
- 2 evaporator
- 3 suction pipe
- 4 compressor
- 5 pressure pipe
- 6 heat exchanger
- 7 pipe
- 8 mixing vessel
- 9 pipe
- 10 high-grade distillation plant
- 11 pipe

## Translation of German expressions:

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| Ausgangsstoffe: | parent substances |
| Reaktor:        | reactor           |
| Zielprodukt     | target product    |
| Nebenprodukte   | by-products       |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 99/02347

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C6/06 B01D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                 | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A         | EP 0 343 437 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM<br>IND) 29. November 1989 (1989-11-29)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>----- | 1                  |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendeadatum des internationalen Recherchenberichts

9. Februar 2000

17/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02347

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0343437 A                                       | 29-11-1989                    | DE 3816453 A                      | 23-11-1989                    |
|  |                               | CA 1325642 A                      | 28-12-1993                    |
|  |                               | JP 1319430 A                      | 25-12-1989                    |
|  |                               | JP 1878202 C                      | 07-10-1994                    |
|  |                               | JP 6002683 B                      | 12-01-1994                    |
|  |                               | NO 174745 B                       | 21-03-1994                    |

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

MK

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

|  |  |   |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts<br><b>MA P 2 - PCT</b> | <b>WEITERES VORGEHEN</b>   | siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/DE 99/ 02347</b>        | Internationales Anmelde datum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><b>30/07/1999</b> | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>04/08/1998</b>   |
| Annehmer<br><b>MILTITZ AROMATICS GMBH et al.</b>               |  |   |

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfasst insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

## 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der Internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der Internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der Internationalen Anmeldung offenbarten Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die Internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der Internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der Internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der Internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

## 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

## 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Ablieferung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

## 6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

wie vom Annehmer vorgeezeichnet

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgezeichnet hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

0 8 7 6 2 1 6 8 - T -

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

REC'D 09 NOV 2000

PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

|   |  |  |
|---|--|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><br>MA P 2 - PCT | <b>WEITERES VORGEHEN</b>   | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen<br><br>PCT/DE99/02347          | Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr)<br><br>30/07/1999 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)<br><br>04/08/1998  |

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK  
C07C6/00

|  |
|--|
| Anmelder<br><br>MILITZ AROMATICS GMBH et al. |
|--|

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I  Grundlage des Berichts
- II  Priorität
- III  Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V  Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI  Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII  Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII  Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|  |  |
|--|--|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br>03/03/2000  | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br>06.11.2000                     |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:<br><br>Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d<br>Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Goetz, G<br><br>Tel. Nr. +49 89 2399 8105 |



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/02347

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.:*)

**Beschreibung, Seiten:**

4-6 ursprüngliche Fassung

3 eingegangen am 05/07/2000 mit Schreiben vom 03/07/2000

1,2 eingegangen am 07/08/2000 mit Schreiben vom 03/08/2000

**Patentansprüche, Nr.:**

1-5 ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1 ursprüngliche Fassung

**2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:**

Beschreibung, Seiten:  
 Ansprüche, Nr.:  
 Zeichnungen, Blatt:

3.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

**4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/02347

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

|                                |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-5 |
|                                | Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (ET)   | Ja: Ansprüche 1-5 |
|                                | Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-5 |
|                                | Nein: Ansprüche   |

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Im Stand der Technik ist kein Verfahren beschrieben, das die Schritte a) bis i) gemäß vorliegendem Anspruch 1 offenbart.  
Damit ist der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 als neu gegenüber dem gegebenen Stand der Technik (EP-A-343437, zitiert) anzusehen.

In keinem der zur Verfügung stehenden Dokumente des Standes der Technik ist eine Vorrichtung gemäß Anspruch 5 beschrieben.

Damit ist der Gegenstand des Anspruchs 5 ebenfalls als neu gegenüber dem gegebenen Stand der Technik anzusehen.

2. Die charakterisierenden Maßnahmen gemäß Anspruch 1 werden durch den Stand der Technik nicht nahegelegt. Zudem ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens in dem niedrigen Energieverbrauch zu sehen. Ein derartiger Vorteil, der sich aus den Verfahrensparametern ergibt, scheint überraschend zu sein.  
Damit basiert der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Da die Vorrichtung gemäß Anspruch 5 durch den Stand der Technik nicht nahegelegt wird, basiert der Gegenstand des Anspruchs 5 einer erfinderischen Tätigkeit.

3. Es bestehen keine Zweifel bezüglich der gewerblichen Anwendbarkeit.

**Kontinuierliches Verfahren und Wärmepumpenvorrichtung zur Anreicherung der bei der Herstellung von Cycloalkadienen in flüssigen organischen Reaktionsmedien anfallenden niedrig konzentrierten Reaktionsgemische**

---

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren und eine Wärmepumpenvorrichtung zur Anreicherung von bei der Herstellung von Cycloalkadienen mittels katalytischer Metathese aus cyclischen aliphatischen Alkenen und Cyclooligomeren in organischen Reaktionsmedien anfallenden niedrig konzentrierten Reaktionsgemischen.

Wertvolle Moschusriechstoffe werden synthetisch aus Cycloalkadienen mit einer Ringgröße zwischen 12 und 18 C-Atomen bevorzugt mit 16 C-Atomen, dem Cyclohexadekadien, hergestellt.

Die Herstellung von Cycloalkadienen insbesondere von Cyclohexadekadien wird in GB-A 1105565 (1), EP-A 0192333 (2), EP-B 0343437 (3) und DE OS 197 27 256 (4) beschrieben. Nach den beschriebenen Verfahren erhält man Cycloalkadiene, ausgehend von den cyclischen Alkenen mit 6 - 9 C-Atomen (1,2) oder Cyclopolyoctenyl (3) mit einem Polymerisationsgrad größer oder gleich 3, wenn die Ausgangsstoffe einer Metathesereaktion in Flüssigphase an einem Trägerkatalysator auf Basis  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  /1,2) oder modifizierten Trägerkatalysator (3,4) umgesetzt werden.

In (2) wird erstmals darauf hingewiesen, daß die Selektivität der Zielprodukte und damit die Ausbeute erhöhbar ist, wenn die Metathesereaktion das Dimerisierungsstadium nicht überschreitet. Dies gelingt, in dem man mit hochverdünnten Lösungen der Ausgangsprodukte (0,01 bis 0,05 molar) arbeitet.

Als Metathese-inerte Lösungsmittel zur Verdünnung der Ausgangsstoffe werden aliphatische Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopantan, Cyclohexan, Petroläther, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Aromaten wie Chlorbenzol, m-Dichlorbenzol eingesetzt (2,3,4).

Nach dem Durchströmen des Katalysatorbettes liegt ein niedrig konzentriertes Reaktionsgemisch im organischen Lösungsmittel vor, das Zielprodukt, Nebenprodukte und unumgesetzte Ausgangsstoffe enthält.

Nach (2,3,4) wird das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch einer Destillationsvorrichtung aufgegeben und in seine Komponenten getrennt, wobei das Zielprodukt als relativ hochsiedende Fraktion anfällt und das niedrig siedende Lösungsmittel sowie ggf. unumgesetzte Ausgangsstoffe im Kreislauf geführt und nach Beschickung mit neuen Ausgangsprodukten in den Reaktor zurückgeleitet werden.

Zur Erhöhung der Selektivität der Metathesereaktion in Richtung Zielprodukte Cycloalkandiene mit 12 - 18 C-Atomen ist das Arbeiten in hochverdünnten Lösungen mit Verhältnissen Ausgangsstoff:Lösungsmittel 1:1300 zwingend erforderlich.

In diesem Sachverhalt liegt jedoch auch der wesentliche Nachteil dieser Verfahren, der bisher die technische Realisierung der Verfahren erheblich einschränkte oder verhinderte. Die Auftrennung der Reaktionslösung in Zielprodukt und Lösungsmittel mittels der üblichen Blasendestillation ist mit hohem Energieaufwand für die Verdampfung des Lösungsmittels verbunden und belastet die Kosten für die Herstellung des Zielproduktes maßgeblich und damit auch den Preis des synthetischen Riechstoffes.

Es besteht deshalb die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem der energetische Aufwand für die Auftrennung der Reaktionslösung in Zielprodukt, Nebenprodukte und organisches Reaktionsmedium (Lösungsmittel) wesentlich gesenkt und das organische Reaktionsmedium gleichzeitig im Kreislauf geführt wird.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches oben angeführte Aufgabe unter Ausnutzung des Prinzipes der Wärmepumpe löst, in dem das Wärmeneveau des organischen Reaktionsmediums fortlaufend in einem engen Temperaturbereich angehoben und wieder abgesenkt wird und kein ständiges externes Verdampfen und Kondensieren erfolgen muß. Dieses Ziel wird über eine geeignete Schaltung von Wärmeaustauschern in Kombination mit einem Brüdenkompressor erreicht. Dabei wird über den Brüdenkompressor elektrische Energie in Wärme umgewandelt, mit der das organische Reaktionsmedium verdichtet und erwärmt wird. Die im Brüdenkompressor aufgenommene Wärme wird direkt zur Verdampfung des organischen Reaktionsmediums aus dem vorliegenden Reaktionsgemisch im Wärmetauscher genutzt, so daß ein neuer Zyklus beginnt.

Das Verfahren, mit dem vorstehende Aufgabe gelöst wird, ist durch die in Ansprüchen 1 - 4 aufgeführten Merkmale gekennzeichnet, welches mittels der im Anspruch 5 beschriebenen Vorrichtung durchführbar ist.

Die Temperatur  $T_1$ , mit der das niedrig konzentrierte Reaktionsgemisch in seinem organischen Reaktionsmedium vom Reaktor über die Zuführungsleitung (1) in den ein- oder mehrkammerigen Verdampfer (2) kontinuierlich eingeleitet wird, wird von Reaktionsbedingungen der katalytischen Metathesereaktion